

JP00/6903
日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/06903

04.10.00

REC'D 28 NOV 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 2月24日

EKV

出願番号
Application Number:

特願2000-047391

出願人
Applicant(s):

クラリアント ジャパン 株式会社

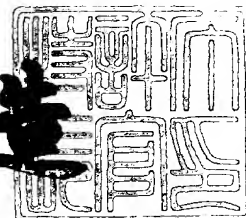
09/857553

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕達



出証番号 出証特2000-3092612

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00003

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 高橋 修一

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、酸価が $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ であるアクリル系樹脂を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 感光性樹脂組成物中の樹脂成分 100 重量部に対するキノンジアジド基を含む感光剤の量が $1 \sim 20$ 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、更に詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）の製造等に好適な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

L S I などの半導体集積回路や、FPD の表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。このフォトリソグラフィ技術においては、レジストパターンを形成するためポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられる。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物とを含有する組成物が繁用されている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂/キノンジアジド化合物」として、特公昭 54-23570 号公報（米国特第 3, 666, 473 号明細書）、特公昭 56-30850 号公報（米国特許 4, 115, 128 号明細書）、特開昭 55-73045 号公報、特開昭 61-205933 号公報等多くの文献に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹

脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭 6 0 - 1 4 0 2 3 5 号公報、特開平 1 - 1 0 5 2 4 3 号公報には、ノボラック樹脂にある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭 6 0 - 9 7 3 4 7 号公報、特開昭 6 0 - 1 8 9 7 3 9 号公報、特許第 2 5 9 0 3 4 2 号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、ネガ型感光性樹脂組成物としては、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてのハロゲン化トリアジンを組み合わせたもの（特開平 5 - 3 0 3 1 9 6 号公報）などが知られている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、近年、液晶ディスプレイ（LCD）等のフラットパネルディスプレイ（FPD）の製造において、マザーガラス基板の大型化が進んでいる。このマザーガラス基板の大型化に伴い、レジスト材料として従来の感光性樹脂組成物を使用した場合、次のような問題が発生する。すなわち、まず、大型ガラス基板に従来の感光性樹脂組成物を塗布した場合、塗布むらの増大やレジスト膜厚の不均一さにより、パターン線幅の面内均一性が十分には得られないという問題がある。このような塗布性の改善のため、これまで感光性樹脂組成物に添加される界面活性剤の種類や量についての検討が行われてきた。また、溶剤に関する検討としては、沸点、動粘度、蒸発速度を限定した溶剤を含む感光性樹脂組成物（特開平 1 0 - 1 8 6 6 3 7 号公報）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールから選ばれた溶剤を含む混合溶剤を含有する感光性樹脂組成物（特開平 1 0 - 1 8 6 6 3 8 号公報）が報告されている。

【 0 0 0 4 】

また、マザーガラスの大型化によるレジストへの要求項目として、レジスト感度の高感度化があげられる。すなわち、基板の大型化に伴い、露光装置でのパターン露光回数が増えるため、従来の感光性樹脂組成物を使用した場合、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）が低下する。このスループットを向上させるためには、レジストの高感度化が必要となってくる。従来、レジストの高感

度化には、低分子量の樹脂の使用、感光剤の添加量の低減、アルカリ溶解速度の速い物質の使用、高感度感光剤の使用などの手法がとられている。これらの手法の内、低分子量の樹脂の使用および感光剤の添加量の低減は、塗布性の向上およびレジストパターンの線幅均一性を向上させることがわかっている。しかし、このような方法によると、①レジストの耐熱性の低下によるドライエッチング耐性の低下、②現像性の悪化によるスカム（現像残り）の発生、③残膜率の低下等の問題が生じる。これらの問題を解決するために、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂二種以上からなる分子量範囲が特定された混合樹脂を用いる技術（特開平 7-271024 号公報）、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、更にフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有する技術（特開平 8-184963 号公報）、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンとをある一定の割合で混合する感光成分を用いる技術（特開平 8-82926 号公報）、などが提案されている。しかしながら、これらの提案によっても前記全ての要件が十分に満たされたものはなく、このためこれら要件を同時かつ十分に満足させうる感光性樹脂組成物が望まれている。また、感光性樹脂組成物の低コスト化のためにも、単価の高い感光剤の添加量を減らすことが望まれているが、上記したような問題が発生する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明は、感光性樹脂組成物に含有されるノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂の分子量が従来よりも低く、感光性物質を従来より少量にしてもなお、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能であり、また塗布性およびレジストパターンの線幅均一性に優れ、かつ良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂およびキノ

ンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物中に、特定の範囲の酸価を有するアクリル系樹脂を含有せしめることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、酸価が $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ であるアクリル系樹脂を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

そして、本発明においては、キノンジアジド基を含有する感光剤の感光性樹脂組成物における含有量は、感光性樹脂組成物中の樹脂 100 重量部に対し、 $1 \sim 20$ 重量部であることが望ましい。

【0007】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明においては、従来からキノンジアジド基を有する感光剤を用いる感光性樹脂組成物において用いられているノボラック樹脂のようなアルカリ可溶性樹脂と、第二樹脂成分として上記特定の酸価を有するアクリル系樹脂とを併用することにより、キノンジアジド基を含む感光剤の量を、感光性樹脂組成物中の樹脂成分 100 重量部に対し、従来普通に用いられている量（例えば 25 重量部）より少ない $1 \sim 20$ 重量部とした場合においても、従来のような残膜率の低下の問題が生ずることなく高感度化が達成され、また塗布性の改善も達成される。それと同時に本発明の感光性樹脂組成物によれば、レジストパターンのプロセス依存性が小さく、優れた線幅均一性が得られることも判明した。感光剤の使用量が従来普通に用いられている量より少ない、樹脂 100 重量部に対し $1 \sim 20$ 重量部である場合には、樹脂成分としてノボラック樹脂だけを用いると残膜性が非常に悪く、レジストとしての機能をなさない。また、第二樹脂成分として用いられる上記アクリル系樹脂としては、酸成分を繰り返し単位中に有するアクリル酸エステル系あるいはメタクリル酸エステル系の樹脂が好ましいことも判明した。

【0008】

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂、酸価が $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ であるアクリル系樹脂、キノンジアジド基を含む感光剤について以下詳細に述べる。

まず、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂は、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂であれば何れのものでよく、特に限定されるものではない。これらアルカリ可溶性樹脂としてはノボラック樹脂が好ましい。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得ることができる。

【0009】

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

【0010】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

そして、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で3,000~15,000、より好

ましくは4,000～10,000である。

【0011】

また、本発明の感光性樹脂組成物において用いられる1～80mg KOH/gの酸価を有するアクリル系樹脂としては、酸成分を繰り返し単位中に有するアクリル酸エステル系樹脂あるいはメタクリル酸エステル系樹脂が上記したように好ましい。これら酸成分を繰り返し単位中に有するアクリル酸エステル系樹脂あるいはメタクリル酸エステル系樹脂を製造するために好ましく使用することができる単量体としては、以下のものがあげられる。しかし、使用することができる単量体がこれら具体的に例示したものに限定されるものではない。

【0012】

アクリル酸エステル：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロルエチルアクリレート、メチル- α -クロルアクリレート、フェニル- α -ブromoアクリレートなど

メタクリル酸エステル：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ジフェニルメチルメタクリレート、ペンタクロルフェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど

有機酸類：

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレートなど

【0013】

本発明で好ましく用いられる、酸成分を繰り返し単位中に有するアクリル酸エステル系樹脂あるいはメタクリル酸エステル系樹脂は、上記のアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一種の単量体と上記の有機酸類から選ばれる少なくとも一種の有機酸とを通常の方法によって共重合することにより製造することができる。これら共重合体としては、上記アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる一種の単量体と上記有機酸類から選ばれる少なくとも一種の有機酸との共重合体、および上記アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる二種の単量体と上記有機酸類から選ばれる少なくとも一種の有機酸との共重合体が好ましいものであり、更には、メタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの少なくとも一種と、アクリル酸およびメタクリル酸から選ばれる少なくとも一種とからなる共重合体がより好ましいものである。なお、本発明で用いられる共重合体は、共重合体を構成する繰り返し単位に相当する単量体を共重合することにより得られたものに限られるものではなく、例えばアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少なくとも一種を重合した重合体を加水分解するなどして、重合体中に酸成分を導入する方法などの任意の方法により製造したものでよい。

【0014】

これら共重合体は、重量平均分子量がポリスチレン換算で2,000～80,000であるものが好ましく、より好ましくは5,000～40,000、更に好ましくは7,000～15,000の共重合体である。また、これら共重合体と例えばノボラック樹脂との比は、重量比で、通常1:100～10:100、好ましくは2:100～5:100である。更に、これら有機酸を含有する共重合体は単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。また、これら共重合体の酸価は、1～80mg KOH/g、好ましくは2～30mg KOH/gであり、共重合体中の有機酸の含有量は、このような酸価が達成できるような量とされる。更に、本発明においては、1～80mg KOH/gの酸価を有するアクリル系樹脂と組み合わせて用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましいが、アクリル系樹脂と組み合わせて用いられるアルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂に限られるものではないことはもちろんである。

【 0 0 1 5 】

更に、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剤としては、従来公知のキノンジアジド基を含む感光剤の何れのものをも用いることができるが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られたものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、中でも水酸基が好ましいものである。酸ハライドと縮合反応可能な官能基としての水酸基を含む低分子化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、また酸ハライドと縮合反応可能な官能基としての水酸基を含む高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。これらキノンジアジドを含む感光剤は、本発明においては、感度向上、コスト低減の観点から感光性樹脂組成物中の樹脂成分 1 0 0 重量部に対し、1 ~ 2 0 重量部用いることが望ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明のノボラック樹脂のようなアルカリ可溶性樹脂、感光剤およびアクリル系樹脂からなる第二樹脂を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキ

ルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酐酸、アルキル酸、ポリヒドロキシシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 ϵ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）がある。

【0018】

【実施例】

以下に本発明をその実施例、比較例をもって更に具体的に説明するが、本発明の態様がこれらの実施例により限定されるものではない。

【0019】

以下の実施例および比較例においては、次の合成例にしたがって製造された重合体がアクリル系樹脂として用いられた。

（合成例1）

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル189g、メタクリル酸 ϵ -ブチル81g、アクリル酸30g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5gを投入

攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量15,000、酸価80mg KOH/gのアクリル共重合物を得た。

【0020】

(合成例2)

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル207.9g、メタクリル酸t-ブチル89.1g、アクリル酸3g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量13,000、酸価8mg KOH/gのアクリル共重合物を得た。

【0021】

(合成例3)

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル207.9g、メタクリル酸n-ブチル89.1g、アクリル酸3g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量13,000、酸価8mg KOH/gのアクリル共重合物を得た。

【0022】

(合成例4)

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル207.9g、メタクリル酸シクロヘキシル89.1g、アクリル酸3g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量12,000、酸価8mg KOH/gのアクリル共重合物を得た。

【0023】

(合成例5)

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコ

に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル210g、メタクリル酸t-ブチル90g、アクリル酸0.3g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量13,000、酸価1mg KOH/gのアクリル共重合物を得た。

【0024】

(合成例6)

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル210g、メタクリル酸t-ブチル90g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量13,000、酸価0.3mg KOH/gのアクリル共重合物を得た。

【0025】

(合成例7)

攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000ml四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート900g、メタクリル酸メチル178.5g、メタクリル酸t-ブチル105g、アクリル酸45g、アゾビスジメチルバレロニトリル6g、アゾビスメチルブチロニトリル4.5gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、85℃で8時間重合し、重量平均分子量15,000、酸価120mg KOH/gのアクリル共重合物を得た。

【0026】

実施例1

重量平均分子量がポリスチレン換算で6,000のノボラック樹脂と合成例1記載のポリマーとの100:3の混合比(重量比)からなる混合物100重量部、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物19重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するために、更

にフッ素系界面活性剤、フロラード-472（住友3M社製）を300ppm添加して攪拌した後、0.2 μ mのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5 μ m厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にニコン社製ステッパー（FX-604F）にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光し、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23℃、60秒間現像した。そして、5 μ mのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行い、表1の結果を得た。更に、現像前後における未露光部の膜厚を測定し、 $\left[\left(\text{現像後の膜厚} \right) / \left(\text{現像前の膜厚} \right) \right] \times 100$ の値を残膜率として算出し、表1の結果を得た。

【0027】

実施例2

合成例2記載のポリマーを用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0028】

実施例3

合成例5記載のポリマーを用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0029】

実施例4

重量平均分子量がポリスチレン換算で6,000のノボラック樹脂と合成例2記載のポリマーとの100:3の混合比（重量比）からなる混合物100重量部、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物4重量部を用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0030】

実施例5

合成例3記載のポリマーを用いること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

果を得た。

【 0 0 3 1 】

実施例 6

合成例 4 記載のポリマーを用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【 0 0 3 2 】

比較例 1

合成例 6 記載のポリマーを用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【 0 0 3 3 】

比較例 2

合成例 7 記載のポリマーを用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【 0 0 3 4 】

比較例 3

合成例 1 記載のポリマーを用いないこと以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【 0 0 3 5 】

比較例 4

重量平均分子量がポリスチレン換算で 6, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対して、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルフォニルクロライドのエステル化物の添加量を 4 重量部とし、合成例 2 記載のポリマーを使用しないこと以外は実施例 4 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【 0 0 3 6 】

比較例 5

重量平均分子量がポリスチレン換算で 1 0, 0 0 0 のノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対して、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルフォニルクロライドのエステル化物の添加量を

2 5 重量部とし、合成例 1 記載のポリマーを使用しないこと以外は実施例 1 と同様に
行い、表 1 の結果を得た。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

表 1

	アクリル系樹脂				感光剤添加量 (phr ^{**})	感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)
	共重合成分*	Mw	酸価 (mgKOH/g)	添加量 (phr ^{**})			
実施例1	MMA, tBuMA, AA	15,000	80	300/103	19	16.8	96.0
実施例2	MMA, tBuMA, AA	13,000	8	同上	19	17.6	97.0
実施例3	MMA, tBuMA, AA	13,000	1	同上	19	18.4	98.2
実施例4	MMA, tBuMA, AA	13,000	8	同上	4	25.3	97.0
実施例5	MMA, nBuMA, AA	13,000	8	同上	19	16.4	97.5
実施例6	MMA, cHMA, AA	12,000	8	同上	19	17.8	97.3
比較例1	MMA, tBuMA	13,000	0.3	同上	19	22.0	98.8
比較例2	MMA, tBuMA, AA	15,000	120	同上	19	15.3	92.2
比較例3	—	—	—	0	19	ハターン形成不可	ハターン形成不可
比較例4	—	—	—	0	4	ハターン形成不可	ハターン形成不可
比較例5	—	—	—	0	25	35.0	97.0

* MMA; メタクリル酸メチル, tBuMA; メタクリル酸 α -ブチル, AA; アクリル酸, cHMA; メタクリル酸シクロヘキシル,
nBuMA; メタクリル酸 n -ブチル

** 感光性樹脂組成物中の樹脂100重量部当りの量(重量部)

【 0 0 3 8 】

また、比較例 3 および 4 以外の実施例および比較例で得られたレジストパターンには、何れもスカムは認められず、レジストパターンの線幅均一性、レジストパターンの形状も良好であった。

しかしながら上記表 1 から、感光剤の量が樹脂 1 0 0 重量部に対し 1 9 重量部である場合には、アクリル系樹脂を添加しないときにはパターンの形成ができず（比較例 3）、また酸価が $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にない比較例 1 および 2 においては、感度あるいは残膜率のいずれかが十分でないのに対し、本発明の感光性樹脂組成物（実施例 1 ～ 3 および実施例 5、6）では感度、残膜率の両方の特性が共に優れた感光性樹脂組成物が得られることが分かる。一方、感光剤の量が 4 重量部の場合、アクリル系樹脂を使用しないときには残膜率が悪すぎるためにパターンが形成されず（比較例 4）、また比較例 5 の従来の感光性樹脂組成物に比べアクリル系樹脂を使用した本発明の感光性樹脂組成物（実施例 4）では感度が格段に向上しかつ残膜率も従来どおり良好であり、本発明では感度、残膜率の両方の特性が共に優れた感光性樹脂組成物が得られることが分かる。

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明により、残膜性および感度が共に優れ、更に塗布性、レジストパターンの線幅均一性および現像性など諸特性も優れた、感光剤の使用量の低減された感光性樹脂組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、更に塗布性、レジストパターンの線幅均一性、現像性に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】 ノボラック樹脂のようなアルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物中に、第二樹脂成分として、酸価が1～80mg KOH/gのアクリル系樹脂を含有させた感光性樹脂組成物。感光性樹脂組成物中のキノンジアジド基を含有する感光剤の量は、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し1～20重量部とすることが好ましく、またアクリル系樹脂の含有量は、ノボラック樹脂100重量部に対し1～10重量部が好ましい。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-047391
受付番号	50000212153
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 2月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 2月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397040605]

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
センターオフィス9階

氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)